

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVIII

1986

№ 7

УДК 541.64:543.943:539.3

## ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В ДЕФОРМИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е.

Методом ЭПР-спектроскопии с использованием радикала-зонда и рентгенографического анализа изучено поведение под нагрузкой ориентированных образцов ПЭВП с узким и широким ММР, предварительно окисленных озон-кислородной смесью. Разуплотнение аморфной фазы при обратимом нагружении полимерных пленок увеличивается с ростом степени окисления. Модуль упругости  $E$  на начальном этапе окисления возрастает, при более глубоких степенях окисления  $E$  уменьшается. При небольшой длительности окисления заметных изменений ориентации не обнаружено; при больших временах окисления ориентация существенно уменьшается. Окисление приводит к резкому увеличению времени корреляции радикала-зонда.

Поиски способов упрочнения и стабилизации ориентированных волокон и пленок из аморфно-кристаллических полимеров неизбежно связаны с попытками упрочнения в них аморфных участков, так как именно эти области ответственны за многие физико-механические, деструктивные, окислительные и другие свойства полимеров. Известно, что существенное упрочнение полимерных образцов достигается ориентационной вытяжкой в результате увеличения доли выпрямленных цепей и сопровождается увеличением плотности аморфных областей  $\rho_a$  [1–3]. Задача определения  $\rho_a$  является весьма сложной, и в настоящее время только метод рентгенографического анализа позволяет рассчитать эту величину [4, 5]. В работах [6–8] было показано, что метод зонда также можно использовать для оценки изменения плотности аморфных областей, в процессе ориентационной вытяжки и при обратимой деформации пленок.

Цель данной работы состоит в изучении как закономерностей изменения структуры и плотности аморфных областей в процессе окисления, так и поведения под нагрузкой предварительно окисленных полимерных образцов. Основные методы исследования — рентгеновская дифракция под малыми углами и метод ЭПР-спектроскопии.

Объектами исследования служили неингибиционные полимеры: ПЭ-1 высокой плотности, содержащий  $0,5 \text{ CH}_3/1000 \text{ C}$ ,  $M_w \approx 1,47 \cdot 10^6$ ,  $M_w/M_n \approx 2$ ; ПЭ-2 высокой плотности,  $M_w \approx 1,08 \cdot 10^5$  и  $M_w/M_n \approx 10$ . Пленки ПЭ готовили из порошка прессованием при  $150^\circ$  и давлении 150 атм. Ориентацию пленок проводили методом локального нагревания при  $90^\circ$  [9]. Степень растяжения образцов характеризовали кратностью вытяжки  $\lambda$ .

Степень ориентации ПЭ оценивали по величине двойного лучепреломления  $\Delta n$  с использованием поляризационного микроскопа МИН-8 и поворотного кальцитового компенсатора КПК-2. Время корреляции  $\tau$ , характеризующее молекулярную подвижность цепей в аморфной фазе, рассчитывали как в работе [6].

Рентгенографические исследования под малыми углами с регистрацией интенсивности рассеяния в абсолютных и относительных единицах проводили на установке КРМ-1 по методике, описанной в работах [4, 5]. Все рентгенографические измерения проводили на  $\text{Cu}K\alpha$ -излучении. Обратимую деформацию вдоль оси вытяжки предварительно ориентированных пленок осуществляли при комнатной температуре в приспособлении рамочного типа, установленном в стандартные держатели КРМ-1. Макродеформацию  $\epsilon$  образца при растяжении измеряли по меткам с помощью оптического микроскопа.

Степень кристалличности  $x$  определяли калориметрически [10]. Среднюю макроскопическую плотность образцов измеряли методом градиентных труб в смеси (толуол — хлоробензол) при  $25^\circ$ . Физико-механические испытания проводили на универ-

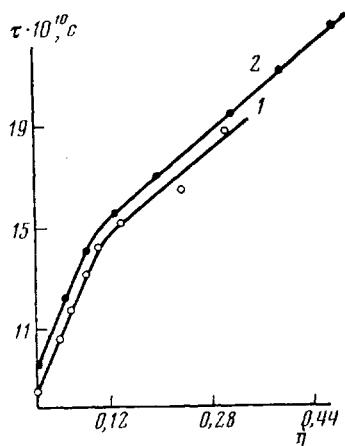


Рис. 1

Рис. 1. Изменение  $\tau$  в зависимости от степени окисления для ПЭ-1 с  $\lambda=7,5$  (1) и ПЭ-2 с  $\lambda=13$  (2)

Рис. 2. Зависимость величин  $E$  (а) и  $\Delta n$  (б) от степени окисления для ПЭ-2 с  $\lambda=13$  (1) и 7 (2) и ПЭ-1 с  $\lambda=7,5$  (3)

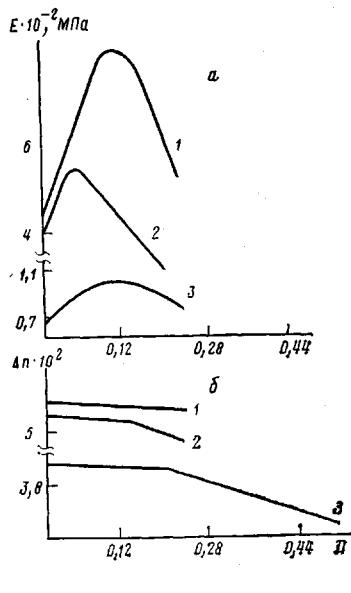


Рис. 2

сальной машине «Инстрон-1122». Модуль упругости  $E$  рассчитывали по линейному участку зависимости  $\varepsilon$  от  $\sigma$  до  $\varepsilon \approx 1-2\%$ . Образцы с базой 1 см испытывали при скорости растяжения 0,2 мм/мин.

Пленки ПЭ окисляли озон-кислородной смесью при комнатной температуре, варьируя время длительности воздействия от 15 мин до 4 ч. Концентрацию озона ( $\approx 7 \cdot 10^{-4}$  моль/л) определяли УФ-спектральным методом. Степень окисления  $D$  находили по интенсивности поглощения карбонильных групп в области  $1720 \text{ см}^{-1}$  с помощью ИК-спектрофотометра Specord-71. Измерения в этой области проводили в неполяризованном свете. В качестве полосы сравнения использовали полосу при  $720 \text{ см}^{-1}$ , снятой в поляризованном свете [11].

Выбор образцов с широким и узким ММР обусловлен тем, что ранее их изучали в исходном, неокисленном состоянии [6–8]. Были обнаружены некоторые особенности в поведении этих пленок под нагрузкой. Кратко изложим основные из них. Ориентационная вытяжка образцов ПЭ-1 (с узким ММР) сопровождается более резким, чем в ПЭ-2 (с широким ММР), увеличением величин  $E$ ,  $\Delta n$ ,  $\tau$  и  $\bar{\rho}_a$ . Если обратимая деформация  $\varepsilon$  слабо ориентированных пленок ПЭ-1 сопровождается увеличением подвижности зонда, что связано с увеличением свободного объема аморфных областей, то деформация высокоориентированных образцов — уменьшением подвижности. Характер же поведения ПЭ-2 при обратимом нагружении с ростом  $\lambda$  не меняется, и наклон зависимостей  $\tau$  от  $\varepsilon$  и  $\bar{\rho}_a$  от  $\varepsilon$  в 2,5 раза больше, чем в ПЭ-1 (с  $\lambda=7$ ). Следует также отметить, что модуль упругости  $E$  у ПЭ-2 ( $E \approx 400$  МПа) значительно выше, чем у ПЭ-1 ( $E \approx 100$  МПа) при одном и том же значении  $\lambda=7$ .

При озонном окислении обнаруживается такая же тенденция к увеличению  $\tau$  (рис. 1),  $E$  (при  $t \leq 2$  ч) и  $\bar{\rho}_a$  (рис. 3), как и при ориентации вытяжке. Однако если с ростом  $\lambda$  наклон зависимостей  $\tau$  от  $\varepsilon$  и  $\bar{\rho}_a$  от  $\varepsilon$  уменьшается, то с повышением степени окисления он увеличивается (рис. 4, 5).

Рассмотрим более подробно влияние озонного окисления на динамические и структурные параметры изученных образцов в ненагруженном состоянии. Для всех пленок наблюдается увеличение параметра  $\tau$  при озонном воздействии, что свидетельствует о повышении жесткости полимерной матрицы (рис. 1). Эти изменения обусловлены в основном увеличением межмолекулярного взаимодействия в процессе накопления полярных кислородсодержащих групп, а также повышением при этом плотности

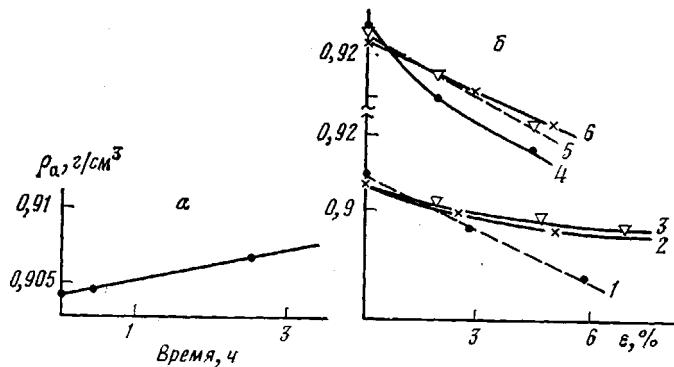


Рис. 3. Изменение средней плотности аморфных областей  $\bar{\rho}_a$  с ростом длительности окисления (а) и с ростом  $\varepsilon$  (б). а: ПЭ-1 при  $\lambda=7,5$ ; б: 1-3 – ПЭ-1 при  $\lambda=7,5$ , окислявшийся в течение 2,5 (1); 0,5 (2) и 0 ч (3); 4 – ПЭ-2 при  $\lambda=7$ , окислявшийся в течение 3,5 ч; 5 – ПЭ-2 при  $\lambda=7$ ; 6 – ПЭ-2 при  $\lambda=13$

аморфных областей (рис. 3). Следует отметить, что при продолжительности окисления  $<2$  ч наблюдается более резкое увеличение  $\tau$ , чем при  $t>2$  ч. На начальном этапе окисления ( $t\leq 2$  ч) обнаружено резкое увеличение модуля  $E$  для всех исследуемых пленок, причем эти изменения проявляются сильнее у ПЭ-2 (рис. 2). Дальнейшее окисление приводит к уменьшению этой величины. Упрочнение при небольших степенях окисления может быть связано с увеличением межмолекулярного взаимодействия в процессе накопления полярных групп и малой долей обрывов, держащих основную нагрузку молекул по причине их плотной упаковки. Деструкция затрагивает, главным образом, области, содержащие концы, петли и складки. При длительном воздействии озона накапливается все большее число разрывов выпрямленных цепей, что и приводит к падению модуля упругости. Это предположение подтверждается результатами измерения  $\Delta n$  этих образцов (рис. 2, б). На начальном этапе окисления ( $t\leq 2$  ч), деструкция заметно не изменяет величину  $\Delta n$ , характеризующую ориентацию макромолекул, в то время как при  $t>2$  ч наблюдается значительное ее уменьшение.

Рассмотрим поведение этих полимеров при обратимой деформации. Ранее было показано [6, 7], что обратимое растяжение неокисленных пленок сопровождается уменьшением плотности аморфной фазы и метод зонда может быть успешно применен для таких исследований. На рис. 4, а представлены данные, характеризующие изменение величины  $\tau$  при обратимом нагружении исходных и окисленных ориентированных пленок ПЭ-1 с  $\lambda=7,5$ . Обратимая деформация  $\varepsilon$  неокисленных образцов (рис. 4, а, кривая 1) сопровождается небольшим увеличением подвижности зонда, в то время как растяжение предварительно окисленных пленок (рис. 4, а, кривые 2–6) сопровождается значительно большими изменениями величины  $\tau$  с ростом  $\varepsilon$ . При этом повышение степени окисления приводит к увеличению наклона зависимости  $\tau$  от  $\varepsilon$  (рис. 5).

Аналогичные закономерности получены и для высокоориентированных пленок ПЭ-1 с  $\lambda=10$ . Характерно, что обратимое растяжение таких образцов в неокисленном состоянии сопровождается уменьшением подвижности зонда (рис. 4, б, кривая 1). Однако озонное воздействие меняет характер зависимости  $\tau$  от  $\varepsilon$ , и обратимая деформация сопровождается уже увеличением подвижности. С ростом степени окисления такие изменения растут (рис. 4, б, кривые 2–5). Следовательно, наклон зависимости  $\tau$  от  $\varepsilon$  на начальном участке деформации как слабоориентированных, так и высокоориентированных пленок ПЭ-1 определяется в основном величиной степени окисления.

Аналогичные закономерности наблюдаются в поведении окисленных образцов ПЭ-2. С ростом степени окисления увеличивается наклон зависимости  $\tau$  от  $\varepsilon$  (рис. 5, для удобства сопоставления данных значения  $\tau$  были

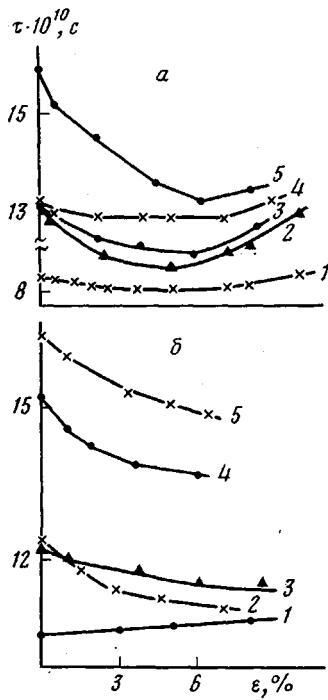


Рис. 4

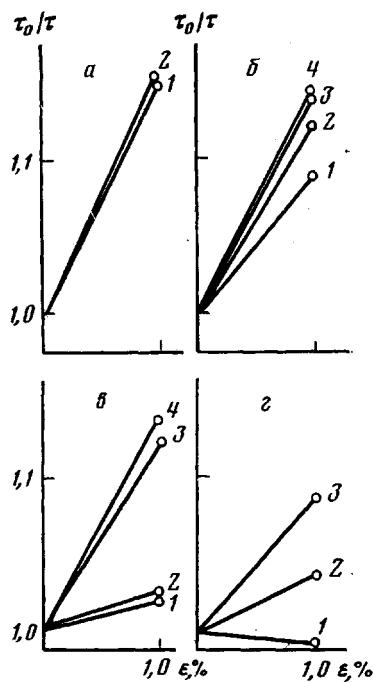


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость  $\tau$  от  $\varepsilon$  для ПЭ-1 с  $\lambda=7,5$  (а) и 10 (б). а: 1 — неокисленный, 2—5 — окислявшийся в течение 0,5 (2—4) и 3 ч (5).  $\sigma=20$  (2), 15 (3) и 0 МПа (4, 5), б: 1 — неокисленный, 2—4 — окислявшийся в течение 0,5 (2, 3) и 3 ч (4).  $\sigma=15$  (2) и 0 МПа (3, 4)

Рис. 5. Зависимость  $\tau_0/\tau$  от  $\varepsilon$  для ПЭ-2 (а, б) и ПЭ-1 (в, г).  $\lambda=7$  (а), 13 (б), 7,5 (в) и 10 (г). Продолжительность окисления растет от первого к четвертому образцу

Рис. 6. Изменение величин  $\Delta\rho_1$  (I),  $\Delta\rho_2$  (2),  $\tau$  (3) от  $\varepsilon$ : I — ПЭ-1 ( $\lambda=7,5$ ), II — ПЭ-2 ( $\lambda=7$ ), III — ПЭ-2 ( $\lambda=13$ )

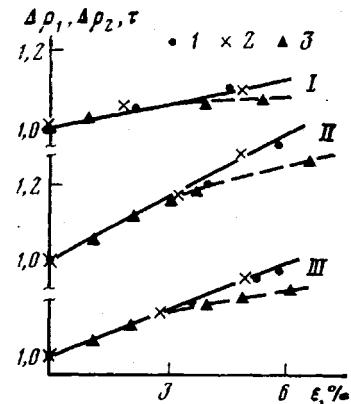


Рис. 6

нормированы по величине  $\tau_0$  при  $\varepsilon=0$ ). Таким образом, предварительное окисление приводит к большим изменениям подвижности зонда при обратной деформации пленок ПЭ-1 и ПЭ-2, и, главным образом, увеличение степени окисления обусловливает рост величины  $\Delta\tau$  на начальном участке деформации. Для подтверждения этого вывода дополнительно были проделаны эксперименты, в которых три одинаковых образца с  $\lambda=7,5$  окисляли одновременно, но первый — в свободном состоянии ( $\sigma_1=0$ ), второй и третий в режиме  $\sigma=\text{const}$  при  $\sigma_2=15$  МПа и  $\sigma_3=20$  МПа соответственно. Как следует из работ [12, 13], окисление под нагрузкой приводит к большим степеням окисления  $D$ , причем, чем больше  $\sigma$ , тем большее величина  $D$ . Наклон зависимости  $\tau$  от  $\varepsilon$  на начальном участке растяжения этих трех образцов также различен, он растет от первого образца к третьему (рис. 4, а, кривые 2—4).

Аналогичные закономерности получены и для пленок с  $\lambda=10$  (рис. 4, б, кривые 2, 3). Следовательно, структурные изменения при озоновом воздействии увеличивают наклон зависимости  $\tau$  от  $\varepsilon$ .

Ранее было показано [6–8], что изменение подвижности зонда при обратимом нагружении неокисленных образцов главным образом обусловлено уменьшением плотности аморфной фазы. Можно ожидать, что изменение  $\tau$  и в окисленных пленках ПЭ связано с разуплотнением аморфных областей. Для изучения изменений величины  $\bar{\rho}_a$  при нагружении был применен метод рентгенографического анализа. Метод относительных интенсивностей дает возможность оценить разность плотностей  $\Delta\rho_1$ , кристаллической  $\rho_c$  и внутрифибрillярной аморфной фазы, метод же абсолютных интенсивностей – разность плотностей  $\Delta\rho_2$  кристаллической и всей аморфной фазы. Отметим, что деформация до  $\varepsilon \approx 4\text{--}5\%$  в основном обусловлена растяжением микрофибриллы, так как на этом участке смещение максимума меридионального рефлекса пропорционально макродеформации  $\varepsilon$  с коэффициентом 1, при больших  $\varepsilon$  линейность не соблюдалась. Для удобства сопоставления данных по  $\Delta\rho_1$ ,  $\Delta\rho_2$  и  $\tau$  их значения были приведены к соответствующим величинам, полученным для исходного ненагруженного образца. Из рис. 6 видно, что обратимая деформация всех исследуемых образцов сопровождается ростом как  $\Delta\rho_1$  (кривые 1), так и  $\Delta\rho_2$  (кривые 2), причем на начальном участке нагружения все кривые практически совпадают. Следовательно, увеличение подвижности зонда на начальном участке деформации ( $\varepsilon \approx 4\text{--}5\%$ ) действительно обусловлено увеличением свободного объема аморфных областей, причем в основном внутрифибрillярных. На рис. 3, б представлены зависимости величины  $\bar{\rho}_a$  от  $\varepsilon$ , рассчитанной по методу абсолютных интенсивностей. Деформация всех образцов сопровождается уменьшением  $\bar{\rho}_a$ , изменения растут по мере увеличения степени окисления.

Таким образом, большая подвижность зонда при обратимом растяжении окисленных образцов как и в неокисленных пленках, связана с увеличением свободного объема аморфной фазы. Значительный рост модуля упругости на начальном этапе окисления в ПЭ-2 вызван повышением жесткости цепей в аморфных областях вследствие усиления межмолекулярного взаимодействия. Наряду с упрочнением аморфных областей, имеют место процессы деструкции макромолекул. В ПЭ-2 с широким ММР и большим количеством выпрямленных проходных макромолекул, процесс упрочнения аморфных областей превалирует над процессом деструкции. Это, вероятно, обусловлено тем, что вследствие высокой плотности аморфных областей затруднена диффузия кислорода к выпрямленным проходным молекулам, обуславливающим высокий модуль образцов. В ПЭ-1, где плотность аморфных областей ниже, деструкция выпрямленных проходных макромолекул протекает в большей степени, что и вызывает меньшее изменение модуля при окислении этих образцов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н., Новак И. И., Левин Б. Я., Савицкий А. В., Веттергрень В. И. Высокомолек. соед. А, 1965, т. 7, № 7, с. 1203.
2. Веттергрень В. И., Савицкий А. В. Высокомолек. соед. Б. 1977, т. 19, № 3, с. 256.
3. Gleng W., Morosoff N., Peterlin A. J. Polymer Sci. B, 1971, v. 9, № 2, p. 211.
4. Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Селихова В. И., Чвалун С. Н., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2128.
5. Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Бакеев Н. Ф., Белов Г. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1061.
6. Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Годовский Ю. К., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2435.
7. Карпова С. Г., Чвалун С. Н., Попов А. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 2, с. 327.
8. Карпова С. Г., Попов А. А., Привалова Л. Г., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2446.
9. Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И. Завод. лаб., 1963, т. 29, № 9, с. 994.
10. Бундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984, с. 68.
11. Сергеев Г. Б., Казанская Н. Ф., Ужинов Б. М., Паписова В. И., Гурман В. С., Мезюзова Г. Б., Зенин С. В., Романов В. В. В кн.: Экспериментальные методы химической кинетики/Под ред. Эмануэля Н. М. М.: Высш. шк., 1971.
12. Popov A. A., Blinov N. N., Krisyk B. E., Karpova S. G., Privalova I., Zaikov G. E. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1983, v. 21, № 7, p. 101.

13. Попов А. А., Блинов Н. Н., Крисюк Б. Э., Карпова С. Г., Неверов А. Н., Заико-  
ков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1510.  
14. Петерлин А. В кн.: Сверхвысокомодульные полимеры. Л.: Химия, 1983, с. 205.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20.IX.1984

**EFFECT OF OXIDATION ON DYNAMIC AND STRUCTURAL PARAMETERS  
OF ORIENTED POLYETHYLENE IN THE STRAINED STATE**

**Karpova S. G., Popov A. A., Chvalun S. N., Zubov Yu. A.,  
Zaikov G. Ye.**

**S u m m a r y**

The behaviour of oriented HDPE samples having narrow and wide MMD under loading preliminary oxidized with the ozone-oxygen mixture has been studied by ESR-spectroscopy method with the use of the radical-probe and by X-ray analysis. Loosening of the amorphous phase under reversible loading of polymer films is increased with increase of the degree of oxidation. The modulus of elasticity  $E$  is enhanced on the initial stage of oxidation and is decreased at higher degrees of oxidation. For short times of oxidation the notable changes of orientation are not observed, while for durable oxidation the orientation is essentially decreased. Oxidation results in the sharp increase of the correlation time of the radical-probe.